



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



Simulación del proceso de carbonatación – calcinación para captura de CO₂. Estrategias de mejora del proceso

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN ENERGÍAS RENOVABLES Y
EFICIENCIA ENERGÉTICA**

Autor: Etayo Rillo, Fernando

Director: Romeo Giménez, Luis Miguel

Curso académico: 2010/2011

Convocatoria: Septiembre 2011

Índice ANEXOS

ANEXO I. Aspen Plus®	40
ANEXO II. Plantas de captura de CO ₂ con carbonatación	42
II.1 Planta de captura de Stuttgart de 10 kW _t	42
II.1.1 Descripción	42
II.1.2 Objetivos	43
II.1.3 Resultados	43
II.2 Planta de captura de Stuttgart de 200 kW _t	45
II.2.1 Descripción	45
II.2.2 Objetivos	46
II.3 Planta de captura de del INCAR-CSIC.....	46
II.3.1 Descripción	47
II.3.2 Objetivos	48
II.3.3 Resultados	49
II.4 Planta de captura de CO ₂ del CANMET, Ottawa	51
II.4.1 Descripción	51
II.4.2 Objetivos	53
II.4.3 Resultados	53
II.5 Planta de captura de OHIO.....	53
II.5.1 Descripción	53
II.5.2 Resultados	54
II.6 Planta de captura a escala de laboratorio del ITRI.....	54
II.6.1 Descripción	54
II.6.2 Objetivos	55
II.6.3 Resultados	55
II.7 Instalación del Imperial College	56
II.7.1 Descripción	56
II.7.2 Objetivos	57
II.7.3 Resultados	57
II.8 Proyecto CaOling	57
II.8.1 Descripción	57
II.8.2 Objetivos	59
ANEXO III. Tablas de resultados de simulaciones de casos con modificaciones.....	60

ANEXO I. Aspen Plus®

Aspen Plus is a market-leading process modeling tool for conceptual design, optimization, and performance monitoring for the chemical, polymer, specialty chemical, metals and minerals, and coal power industries. Aspen Plus is a core element of AspenTech's aspenONE® Engineering applications.

Features

- **Best-in-class physical properties methods and data.** Aspen Plus includes the world's largest database of pure component and phase equilibrium data for conventional chemicals, electrolytes, solids, and polymers. Regularly updated data from the U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST) ensures easy access to the best available experimental property data, enabling process engineers to save months of effort when developing chemical process models. AspenTech and NIST were recently awarded a prestigious [R&D 100 Award](#) for software innovation in recognition of the importance and impact of our collaboration for the Chemical Processing Industries.
- **Aspen Properties Mobile** provides access to rigorous physical property calculations and data when and where you need it - at a customer site, in a conference room, from home, on the road - anywhere you can remotely access your corporate network.
- **Improved conceptual design workflow.** Aspen Plus has been tightly integrated with AspenTech's industry-leading [cost analysis software](#) and [heat exchanger](#) design software. Process engineers can rapidly estimate the relative costs of proposed designs and make decisions based on capital and operating cost estimates using proven cost modeling technology. Key equipment such as heat exchangers and distillation columns can be rigorously sized or rated from within the simulation environment. The tight integration of design and costing software with process simulation eliminates costly manual iterations and promotes more optimal designs based on rigorous cost estimates.
- **Scalability for large and complex processes.** Aspen Plus's unique Equation Oriented (EO) modeling capability and hierarchical flow sheeting lets you simulate even the most large scale and complex processes; even highly integrated processes with multiple recycles. Customers can build models spanning entire sites to find the globally optimal operating conditions.
- **State of the art column internals calculations for flooding and pressure drop.** Aspen Plus includes a library of more than 300 packings and 5 different tray types with parameters fitted for calculation of tray internals.
- Aspen Plus provides users with **rate-based distillation** technology which enables distillation calculations while accounting for rigorous mass transfer on trays or on packings. This technology has been used to model amines-based carbon capture and other separations.
- **Greenhouse gas emissions report** of carbon equivalents generated in the process or by consumption of process utilities. Annual carbon tax can also be calculated.
- Aspen Plus also enables users to model batch distillation in a rigorous manner.

- Additionally, Aspen Plus also enables users to identify azeotropes and residue curves which can help users to design and synthesize non-ideal distillation columns.
- Aspen Plus also provides users with a complete set of polymer thermodynamics methods and data, rate-based polymerization reaction models, and a library of industrial process models.
- **Online deployment of models** as part of an open-loop operator advisory system or in closed-loop, real-time optimization/advanced process control applications when used with Aspen Online Deployment™ and Aspen Simulation Workbook™.
- **Workflow automation.** Aspen Plus models can be linked to Microsoft Excel® using Aspen Simulation Workbook or Visual Basic® and used to automate the engineering workflow and deploy the model to a wider range of end users in the field.
- Aspen Plus Dynamics® is used for safety and controllability studies, sizing relief valves, optimizing transition, startup, and shutdown policies.
- **Links to third-party tools.** Aspen Plus includes links to several well-known tools including the OLI's electrolyte package and Technip's SPYRO ethylene cracker models.

Benefits

Aspen Plus is a proven, industry-standard solution with over twenty years of use in the field. Customers have recognized and reported:

- Up to \$15M per year in incremental profitability from process optimization
- Up to \$10M per year in capital savings resulting from improved designs
- Up to \$1M per year of reduced labor costs from improved conceptual engineering workflow

ANEXO II. Plantas de captura de CO₂ con carbonatación

En la actualidad existen diversas plantas experimentales de captura de CO₂ mediante ciclos de carbonatación – calcinación y algunos proyectos en plantas a gran escala.

II.1 Planta de captura de Stuttgart de 10 kW_t

La Universidad de Stuttgart posee dos instalaciones de captura de CO₂ con carbonatación, una de 10 kW_t y otra de 200 kW_t.

II.1.1 Descripción

La planta piloto de 10 kW_t de doble lecho fluido, que consiste en un carbonatador de lecho fluido burbujeante y un calcinador de lecho circulante. La planta de looping consiste en un calcinador de 12,4 m de altura y 71 mm de ancho y un carbonatador de 114 mm de diámetro (Figura 17). La novedad de esta instalación en comparación con otros lechos fluidos es el control de la tasa de Ca-looping entre los lechos mediante una válvula de cono. En el carbonatador entran un gas sintético con un 15% de CO₂ para simular un gas de combustión típico y el óxido de calcio regenerado proveniente del calcinador a través de la válvula de cono. El CaO parcialmente carbonatado sale a través del conducto de salida, pasando por un sello y llega finalmente al calcinador. La energía requerida en el calcinador se suministró a través de calentadores eléctricos y ocasionalmente mediante combustión de gas natural.

El CO₂ concentrado se separa del CaO a través de un ciclón y después se les hace pasar a través de un filtro para eliminar cualquier fino residual. Además del calcinador, el carbonatador, los sistemas de circulación de sólidos y las corrientes de entradas de gases son calentados eléctricamente.

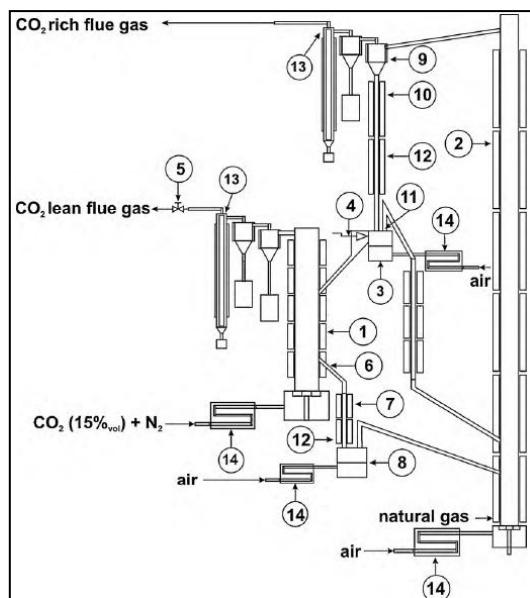


Figura 17. Esquema de la planta de captura de CO₂ de 10 kW_t de Stuttgart mediante looping [10]

Se han empleado termopares de tipo N para el control automático de los calentadores eléctricos. Para obtener perfiles de caídas de presión se han colocado transductores de presión diferencial y absoluta y los flujos de gas se controlan con controladores de flujo másico o rotámetros [10].

Para el flujo de salida del carbonatador se mide tanto el CO₂ como el O₂ con el analizador ABB Advance Optima 2020, mientras que para el calcinador se emplea el modelo ABB EasyLine 3020. Ambos dos miden en continuo.

II.1.2 Objetivos

Los objetivos de esta planta han sido numerosos, dependiendo del estudio que se ha llevado a cabo en el experimento. Se han investigado los efectos en la eficiencia de la captura de CO₂ del tiempo de residencia del carbonatador, de la temperatura del carbonatador y el ratio Ca-looping. También se llevaron a cabo medidas de superficie, de distribución de volumen y tamaño de los poros con técnicas BET y BJH de las muestras recogidas. También se ha medido la tasa de atracción del sorbente.

En un estudio previo se realizó un modelo a escala de esta planta en un factor de reducción de 2,33, en el que se ha estudiado la hidrodinámica del proceso. Este modelo se denominó modelo frío, en el que se estudió la hidrodinámica de la instalación para poder estudiar posteriormente la captura de CO₂ en la misma. Para ello se estudiaron las variaciones de los parámetros hidrodinámicos más importantes: El inventario total de sólidos, la velocidad superficial del lecho fluido circulante, la aireación del sello, la sobrepresión del lecho fluido burbujeante, la abertura de la válvula de cono y el tamaño medio de partícula.

II.1.3 Resultados

Los resultados de los experimentos llevados a cabo en esta instalación han sido interesantes. El estado estacionario con la instalación funcionando en captura de CO₂ se alcanza con relativa facilidad al cabo de unas pocas horas de funcionamiento de la instalación, con la única intervención en la adición de caliza para compensar la purga y las posibles pérdidas de sólidos. En el estudio se alcanzaron 65 horas de operación con 24 estados estacionarios diferentes.

Un ejemplo de estado estacionario se expone a continuación.

Como se observa en la figura 18, se alcanzan rendimientos superiores al 90% en la captura de CO₂, con concentración de entrada de CO₂ de 15% y temperaturas en el carbonatador de 650°C. Se comprueba que la adición de sólidos frescos precalcinados en el lecho provoca disminuciones en la temperatura del carbonatador, y un aumento del rendimiento de hasta un 97% gracias a la entrada de CaCO₃ precalcinado.

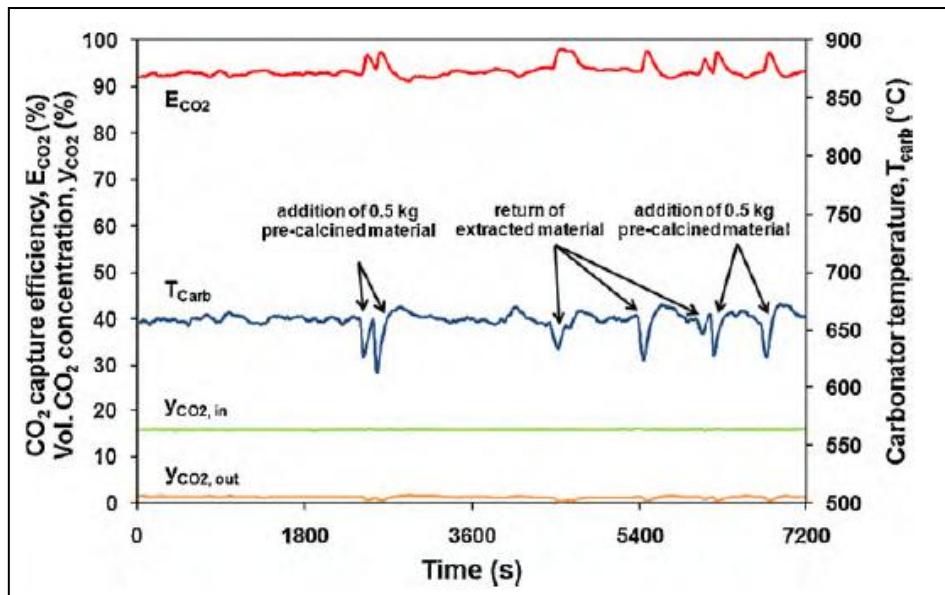


Figura 18. Ejemplo de eficiencia de captura de CO₂ (ECO₂) y temperatura de carbonatador T_{carb}, concentración de CO₂ a la entrada y a la salida (YCO_{2,in}, YCO_{2,out}) [10]

Se estudió el efecto de la temperatura del carbonatador comprobando el rendimiento alcanzado en captura de CO₂ en estado estacionario a distintas temperaturas para el mismo ratio de Ca-looping. El rendimiento disminuyó con el aumento de la temperatura del carbonatador, coincidiendo con un cálculo realizado del equilibrio a cada temperatura.

También se analizó el efecto del ratio de Ca-looping, variando este parámetro mientras el resto permaneció constante y se comprobó que un aumento del ratio resulta en un aumento del rendimiento de captura de CO₂ debido a que la fracción carbonatada del lecho es menor. Para un ratio de Ca-looping de alrededor de 4, el rendimiento normalizado calculado como la relación entre el rendimiento de captura de CO₂ real y de equilibrio (ECO₂/E_{eq}) es del 55%. Cuando se aumenta el ratio a más de 16, el rendimiento normalizado alcanza casi el 100%.

El tiempo de residencia también se analizó en este estudio. Para ello se varió la velocidad del flujo en el carbonatador de 0,5 m/s a 1,2 m/s, manteniendo constante la concentración de entrada de CO₂ de 15% en volumen. Para un ratio de Ca-looping entre 5 y 8, el rendimiento normalizado de captura de CO₂ resultó de 1,5 a 2,2 veces mayor operando con tiempos de residencia de 0,78 horas que operando a tiempos de residencia de 0,32 horas. Con ratios de Ca-looping mayores, el efecto de tiempo de residencia es menos significativo.

El efecto del tiempo de residencia activo afecta al rendimiento normalizado, y aumenta rápidamente con el tiempo de residencia activo hasta un cierto valor crítico, a partir del cual el efecto es mucho menor. En el estudio realizado, se situó a las 0,05 horas.

Se estudió la degradación mecánica y química del sorbente. La exposición del sorbente a varios ciclos de carbonatación-calcinación provoca degradación tanto química como mecánica que causa sinterización y atrición de las partículas. Después de una pre-calcinación, el tamaño medio de partículas se redujo de 340 µm a 325 µm, estando el 20% del sólido por debajo de 125 µm tras 8 horas de operación. Mientras la capacidad de captura del CO₂ disminuye, se

observa sinterización de la partícula a través de una disminución del área BET y del volumen de poros [10].

II.2 Planta de captura de Stuttgart de 200 kW_t

Tras estudiar el proceso de Ca-looping en la planta de 10 kW_t, se ha construido una planta piloto de 200 kW_t para investigar dicho proceso con gases de combustión reales y hacer una evaluación a largo plazo [15].

II.2.1 Descripción

La planta piloto consiste en un sistema de 3 reactores, el generador de gas de escape (combustor), el carbonatador y el regenerador. El carbonatador y el regenerador son reactores de lecho fluido circulante y tienen una altura de 10 metros, mientras que el combustor tiene una altura de 6 metros. Los reactores están cubiertos de material refractario resistente a la abrasión así como asilados con hormigón para reducir las pérdidas de calor a través de las paredes y simular condiciones de proceso reales. La temperatura de la pared exterior se mantiene a 30°C mediante una doble camisa refrigerada de acero. Los demás componentes transportadores de sólidos, como las tuberías, están construidas con aceros que soportan elevadas temperaturas para que la instalación sea flexible en vista a posibles futuros cambios. La expansión debida al calor en estos equipos es compensada mediante juntas de expansión de muelle.

El carbonatador se fluidiza con el gas de escape y el CO₂ es capturado por el CaO del lecho. El material arrastrado pasa por un ciclón, donde se separan los sólidos y el flujo de gases de baja concentración de CO₂. Los sólidos carbonatados se dirigen a través de la bajante a la válvula cónica. En la válvula cónica, los flujos sólidos se transfieren parcialmente al regenerador y el resto vuelve al carbonatador. La principal ventaja del uso de la válvula de cono radica en que la cantidad de masa circulante entre los reactores es independiente de la velocidad de fluidización del reactor. Ambos reactores son simétricos, de modo que el material calcinado es recirculado hacia el carbonatador a través de una segunda válvula cónica.

El gas se suministra a la instalación de varias maneras. El principal se realiza con sopladores de gas de alta presión con aire o con gas recirculado. Además el CO₂, N₂ y O₂ se suministra en diferentes puntos desde tanques presurizados. En el caso del combustor, se fluidiza con aire ambiente que se alimenta como aire secundario a través de boquillas de aire. El gas de escape del combustor antes de ser inyectado en el carbonatador se filtra y se comprime con un segundo dispositivo de soplado. Además, como alternativa, se puede alimentar al carbonatador con una mezcla de gases sintéticos. El regenerador está diseñado para trabajar en modo de oxi-combustión. El oxígeno se inyecta junto con una corriente reciclada rica en CO₂ en el regenerador en diferentes puntos.

El suministro de combustible en el combustor y de caliza en el regenerador se realiza con alimentadores de pérdida en peso (loss-in-weight), que generan un flujo másico constante y controlado. Con todo esto se alcanza una precisión de 1% o mejor. Los alimentadores de combustible y de caliza tienen una tolva para poder asegurar un suministro constante y fiable. Debajo de las unidades de medida de sólidos, el combustible y la caliza son dirigidos a través

de tuberías para ser alimentados a los reactores cerca de la parte inferior. Las válvulas rotatorias se emplean para desacoplar el nivel de presión de los reactores del sistema de medida.

La planta se diseñó para poder ser operada con diferentes tipos de combustible. El combustible más empleado es carbón. Pero otros combustibles como pellets o virutas de madera podrían ser una buena opción.

Los gases que abandonan los ciclones necesitan de un tratamiento de gases, debido a que se encuentran a alta temperatura y siguen teniendo algunas partículas finas. Para ello se enfrián hasta unos 150 °C y se elimina el polvo con filtros de mangas antes de ser recirculados o abandonar el sistema.

El combustor y el carbonatador necesitan de sistemas de refrigeración, mientras que el regenerador no necesita porque la calcinación es una reacción endotérmica. No obstante, se incluyen enfriadores para cuando el regenerador actúa solo como oxi-combustor.

Para alcanzar la temperatura de proceso en los reactores, la instalación necesita de un combustor de gas de 400 kW para distribuir sus gases en los tres reactores [15].

II.2.2 Objetivos

Los objetivos de esta planta son, entre otros:

- a) Demostrar que es posible alcanzar rendimientos de captura superior al 90% en una planta piloto operando como una unidad independiente, proporcionando la temperatura necesaria con su propio calor de proceso.
- b) Demostrar en condiciones realistas que se puede capturar CO₂ de gases reales mediante Ca-looping e investigar sus efectos a largo plazo.
- c) Optimizar los parámetros de proceso de Ca-looping para obtener un rendimiento alrededor del 90% de captura.
- d) Obtener datos experimentales para el escalado de plantas experimentales de mayor tamaño.

La planta piloto ha sido diseñada de tal modo que se pueda elaborar una prueba de 7 días en estado estacionario operada de forma continua, en el que se pueda obtener valores importantes. Se ha diseñado también para que sea flexible y a la vez robusto para un amplio rango de condiciones de operación y de modo que se puedan controlar independientemente los siguientes parámetros de proceso: Tasa Ca-looping, alimentación de caliza, inventario de lechos de sorbente en el carbonatador, temperatura en el carbonatador y temperatura en el calcinador o regenerador.

La planta fue construida por la empresa alemana EnBW y todavía no se han publicado resultados obtenidos en estas instalaciones debido a su reciente construcción.

II.3 Planta de captura de del INCAR-CSIC

La planta de oxicombustión del Instituto Nacional del Carbón (INCAR), está situada en Oviedo. La instalación es una planta-piloto de 30 kW_t de doble lecho fluido circulante.

II.3.1 Descripción

La planta está compuesta de dos reactores de lecho fluido circulante gemelos, uno actúa como combustor-carbonatador y el otro como combustor–calcinador (Figuras 19 y 20). El diámetro interno de ambos reactores es de 100 mm, alturas de 6,5 y 6 m respectivamente. Los sólidos se alimentan utilizando tornillos sin fin conectados a las entradas de aire frío de los reactores. Los primeros 2,5 m de los reactores y los sellos están rodeados por calentadores eléctricos controlados independientemente. La mezcla de sólidos y gases que abandonan los reactores pasan en primer lugar por unos ciclones primarios para separar los sólidos que caen a través de tuberías hasta los sellos, los cuales están aireados y el flujo de sólidos se dirige hacia tuberías inclinadas que los llevan directamente a otro reactor. Las partículas que escapan del primer ciclón se recogen en ciclones secundarios y se devuelven en montones periódicamente al circuito primario de circulación. Las medidas de presión diferencial y temperatura se realizan en cada reactor a través de 7 puertos de medida, por medio de transductores y de termopares. Además de en los reactores, hay medidores situados a las salidas de los ciclones en las tuberías y en los sellos [2].

Se pueden llevar a cabo medidas de gases en continuo, en distintos puntos de la instalación, principalmente a la salida de los ciclones secundarios. Para analizar los sólidos, se sitúa un bypass justo debajo de los sellos para extraer muestras y medir las tasas de circulación. Se pueden extraer más muestras directamente de los reactores. Como sorbente se utiliza sorbente de alta pureza con más de 98% en CaCO_3 de tamaño de partícula por debajo 350 μm .

En el comienzo de un experimento se cargan alrededor de 20 kg de caliza en los sellos y en los reactores y se calcinan quemando biomasa tanto en el combustor-carbonatador como el combustor calcinador. La temperatura durante la calcinación es de 800 °C en el fondo de los reactores. En un periodo inicial de 12 minutos de calcinación se ajusta el aire en exceso de la combustión en el carbonatador y cuando la temperatura del carbonatador cae por debajo de los 700°C, se observa una rápida disminución del CO_2 en el combustor-carbonatador [1].

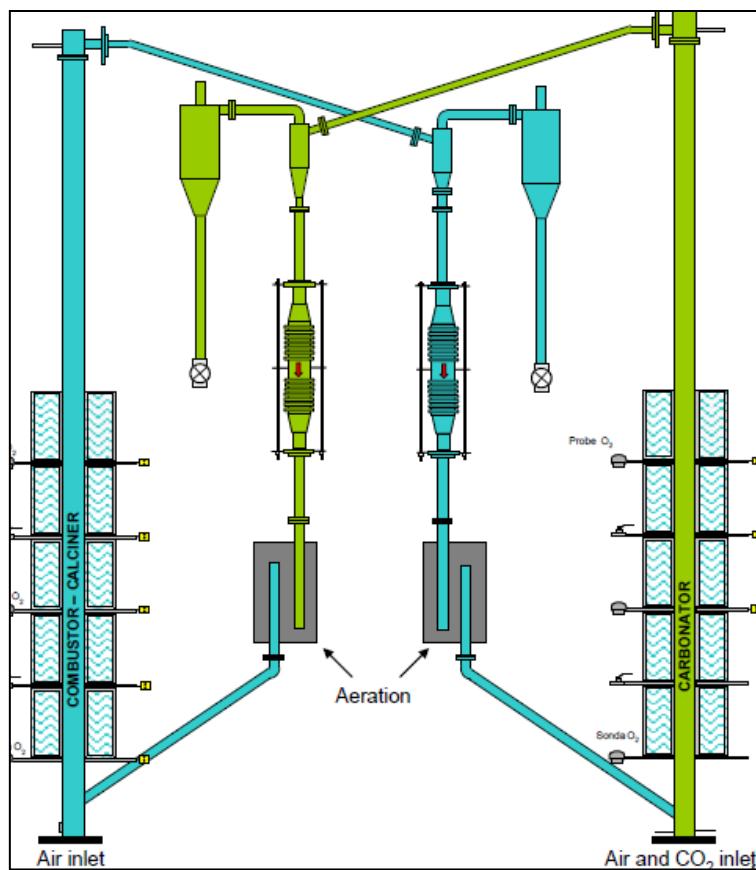


Figura 19. Esquema de la instalación del INCAR [2]

II.3.2 Objetivos

Los objetivos de la instalación piloto han sido, entre otros:

- Estudiar el rendimiento en la captura de CO₂ en condiciones realistas de gases de escape del carbonatador.
- Estudiar condiciones de proceso similares a las de plantas de lecho fluido circulante existentes que permitan un rápido escalado de la tecnología.
- Investigar la atrición que sufren distintos tipos de caliza circulando de modo continuo en el sistema.
- Realizar estudios de comportamiento dinámico y rendimiento en un amplio rango de condiciones de operación, incluyendo velocidades superficiales de gas, tasas de circulación de sólidos, exceso de aire sobre el estequiométrico y tipos de biomasa.



Figura 20. Fotografía del interior de la instalación del INCAR [2]

II.3.3 Resultados

De los estudios y artículos publicados, se han podido extraer los siguientes resultados:

- a) Se ha demostrado que el carbonatador de lecho circulante es un absorbedor efectivo del dióxido de carbono cuando se le aporta un flujo suficiente de óxido de calcio activo.
- b) Se demostró la viabilidad del proceso para lo cual se emplearon configuraciones que usaron diferentes alturas de reactores y diseños de ciclones. Se alcanzaron largos periodos de circulación estable de los sólidos e inventario de lechos.
- c) Se obtienen rendimientos de captura superiores al 50% mientras se mantenga un inventario de lecho y una tasa de circulación de sólidos suficientes, incluso cuando el CaO se encuentra altamente desactivado, con actividades inferiores a 0,3 incluso cercanas a la actividad residual por debajo del 0,1 típico de sorbentes ciclados cientos de veces (Figura 21) [25].

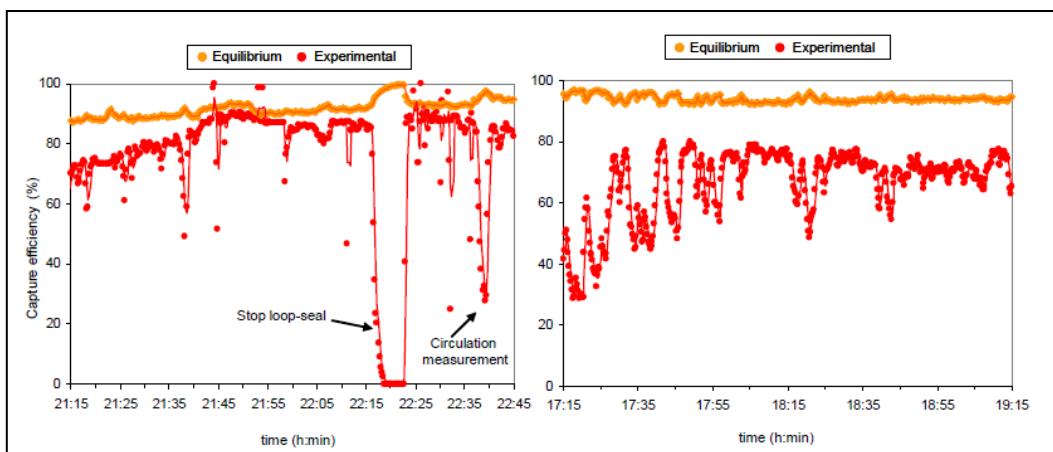


Figura 21. Rendimientos de captura para sorbentes con pocos ciclos (figura de la izquierda) y para sorbentes más desactivados (figura de la derecha) [2]

- d) Los datos experimentales obtenidos se están empleando para un futuro diseño de una planta piloto de 1 MW.
- e) Los resultados obtenidos de la atracción de las partículas con dos calizas distintas mostraron una mayor atracción en los primeros ciclos, de tal manera que el tamaño de partícula (alrededor de 80-90 μm) se reduce rápidamente en el periodo inicial hasta alcanzar un valor estable que se mantiene constante hasta 140 horas en el caso de una de las calizas estudiadas (Figura 22) [13].

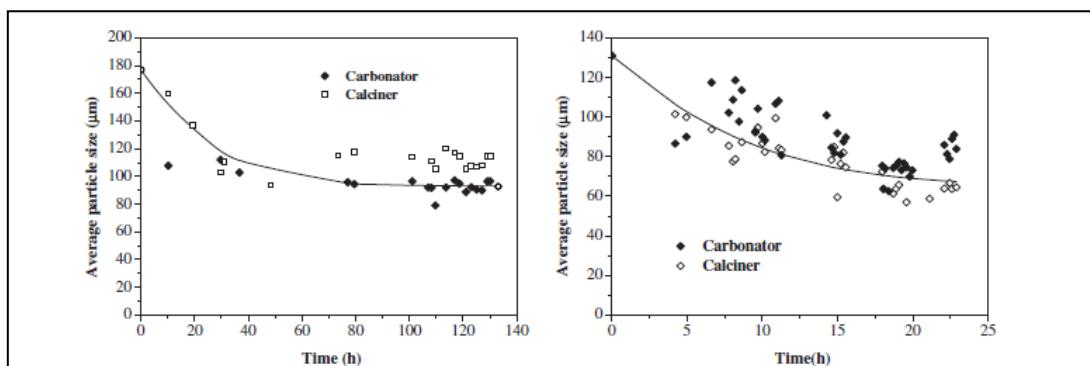


Figura 22. Relación entre tamaño de partícula y número de horas los reactores de carbonatador y calcinador para dos tipos distintos de caliza [13]

- f) Los resultados se pueden ajustar a modelos de atracción propuesto por distintos autores, permitiendo la obtención de constantes de atracción.
- g) Se ha demostrado que la captura de CO₂ con combustión de biomasa a baja temperatura es factible cuando se opera en una estrecho margen de temperatura de alrededor de 700 °C para maximizar tanto la combustión como el rendimiento de captura de CO₂. Los resultados experimentales han destacado la necesidad de asegurar un alto inventario de sólidos, así como una intensa tasa de circulación entre el reactor y el calcinador.

II. 4 Planta de captura de CO₂ del CANMET, Ottawa

La planta de 75 kWt situada en Ottawa consiste básicamente en un calcinador de lecho fluido circulante con oxi-combustión y un combustor-carbonatador de lecho fluido burbujeante, el cual está dividido en dos etapas, permitiendo separar la combustión-sulfatación y la carbonatación.

II.4.1 Descripción

El sistema consta de un calcinador-regenerador de lecho fluido circulante pensado para poder recircular parte del CO₂ e introducirlo de nuevo en la etapa de calcinación.

El combustor-carbonatador está dividido en dos etapas de combustión-sulfatación y carbonatación. Cada reactor consta de una tubería de 100 mm de diámetro interno y 4 secciones de tuberías refractarias y aisladas de 100 mm diámetro interno. Cada sección tiene una longitud de 1 m, siendo la altura total de 5 m (Figura 23).

Los instrumentos de medición se distribuyen cada 0,3 m de altura del calcinador aproximadamente. El fondo de la tubería está rodeado con 3 calentadores eléctricos de 5 kW para proporcionar calor suplementario durante la operación de puesta en marcha.

Los gases entran al calcinador a través del plenum y una placa distribuidora que hace circular los gases homogeneizados y soporta el material del lecho fluido.

El medio de fluidización puede ser aire enriquecido con oxígeno o gas reciclado. El gas reciclado, que es la mezcla entre el oxígeno y los gases de escape reciclados (en su mayor parte es CO₂), es la mejor opción para alcanzar altas concentraciones de CO₂ de gas de salida del calcinador.

El gas escapa del calcinador por la parte de arriba y se le hace circular por un ciclón, el cual recoge el 90% de las partículas, que son dirigidas de vuelta para ser reinyectadas en los reactores. La bajante del ciclón tiene una válvula con la que se puede tomar muestras del material. El material de la tubería pasa por un intercambiador de calor de lecho fluido externo que puede ser usado como calentador, que sirve para reducir las pérdidas de calor en el lecho del calcinador, o como enfriador como método de control de la temperatura de los gases.

Los gases de escape que salen del ciclón pasan por intercambiador de calor y entran en un filtro de mangas, el cual elimina los finos que se encuentran en la corriente de gases. El intercambiador de calor sirve para proteger el filtro de mangas, ya que no puede trabajar a temperaturas elevadas. Una vez limpio, el gas puede salir por una bomba de gases de escape o ser reciclados para meterlos de nuevo en el calcinador. El gas reciclado debe ser enfriado en un intercambiador de calor. Esto es necesario, ya que atraviesa la tubería principal en la cual están los instrumentos de medida.

El carbonatador puede ser fluido bien con aire comprimido y precalentado o con vapor sobrecalentado. El combustor está separado del carbonatador por una segunda placa distribuidora situada a dos metros del fondo del reactor, de modo que una sola corriente de gases fluidiza los lechos de ambas etapas, manteniendo distintas condiciones en cada uno. En

fondo del lecho, hay un drenaje de sólidos que permite evacuar todos los sólidos del carbonatador.

En el fondo del calcinador se sitúa una T para recoger los sólidos de la placa perforada. El flujo de sólidos está controlado por una válvula de solenoide. Un flujo de aire transporta los sólidos hasta una altura de 6 m y se introducen en el carbonatador a través de un ciclón.

En el fondo del carbonatador se sitúa otra T que permite retornar los sólidos al calcinador o volver al combustor, para capturar SO₂ si fuese necesario. Dos válvulas de bola, específicas para soportar temperaturas máximas de 950 °C, controlan la circulación de los sólidos. El número de ciclos del sorbente se calcula a partir de la cantidad total de sorbente calcinado en el sistema y la cantidad de sólidos que circulan por la línea de sólidos. [19]

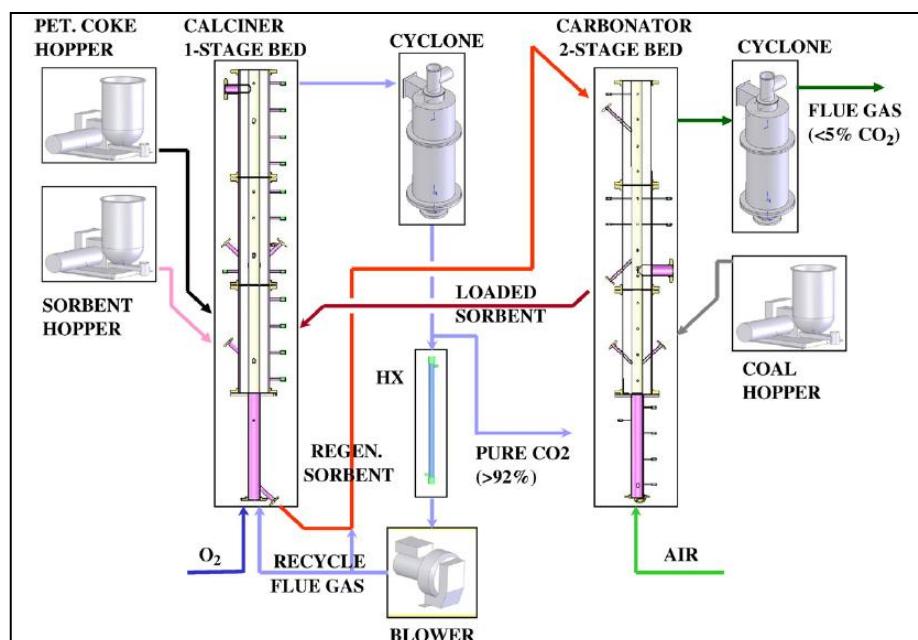


Figura 23. Esquema de la planta piloto de Ottawa [19]

El modo de funcionamiento de la planta es el siguiente:

El sorbente utilizado era caliza canadiense con tamaños de partícula comprendidos entre 0,4 y 0,8 mm en la muestra original. Para proporcionar el calor necesario para la calcinación, se investigaron tres métodos: Calentar únicamente mediante calentadores externos, quemando biomasa con aire y oxicomustión con biomasa y carbón bituminoso.

La biomasa empleada son pellets de madera con bajo contenido en cenizas y el carbón tiene alto contenido en volátiles y medio de azufre. El tamaño de los pellets estaba comprendido entre los 5 y 10 mm. Antes de comenzar con el calentamiento, se rellenó el 100 % del lecho de sorbente. Los calentadores eléctricos se emplearon para calentar la región más densa del lecho fluido, aunque un quemador de gas natural interno se utilizó en algunas ocasiones para acelerar el precalentamiento. Se observó que la reacción de calcinación comenzó a temperaturas de alrededor de los 700 °C, aunque la reacción fue relativamente lenta hasta alcanzar los 875 °C. Se completó la calcinación rápidamente cuando se superaban los 900 °C.

Al carbonatador llega un flujo de CO₂ con una concentración volumétrica del 15-16%.

II.4.2 Objetivos

Los objetivos de la planta han sido:

- a) Demostrar la factibilidad de captura in situ de CO₂ de combustión de combustibles fósiles.
- b) Ser la primera en demostrar la viabilidad del sistema Ca-Looping en una planta piloto a presión atmosférica.
- c) Probar distintas condiciones de operación, incluyendo tasa de sorbente-looping, volumen de flujo de corriente de gases de escape, ratio CaO/CO₂ y modo de combustión para suministrar el calor en el regenerador, incluyendo oxicombustión de biomasa y de carbón.

II.4.3 Resultados

Después de estudiar el comportamiento de la planta durante 50 horas de funcionamiento, se obtuvieron los siguientes resultados:

- a) El rendimiento en la captura de CO₂ superó el 95% en los primeros ciclos, disminuyendo hasta el 72% después de más de 25 ciclos.
- b) La oxicombustión de biomasa y carbón en el calcinador permitió el uso de concentraciones del 40% de oxígeno en los gases de combustión.
- c) El flujo de gas rico en CO₂ alcanzó concentraciones del 83% y se esperan mayores concentraciones con la mejora del diseño que permita minimizar las fugas en el reactor.
- d) El análisis de las características superficiales del sorbente indicó que sucedieron procesos complejos como consecuencia del número de ciclos de reacción.

II.5 Planta de captura de OHIO

La planta de captura de CO₂ de la universidad de Ohio es una planta de doble lecho fluido circulante con una potencia de 120 kW_t.

El proceso desarrollado por la universidad de Ohio llamado reacción de carbonatación calcinación (CTR) consiste en injectar CaO y Ca(OH)₂ en un reactor de lecho arrastrado y tiene de particular que se dispone de un hidratador que se emplea para reactivar el sorbente.

II.5.1 Descripción

El gas de escape de combustión procedente de la caldera se alimenta al carbonatador del lecho arrastrado que opera entre 500 y 625°C, desde el cual los sólidos pasan a un calcinador rotatorio calentado eléctricamente que opera a 980°C. El sorbente calcinado se reactiva en el hidratador y de allí pasa a la corriente de gases del quemador [23].

El esquema del ciclo se aprecia en la figura 24:

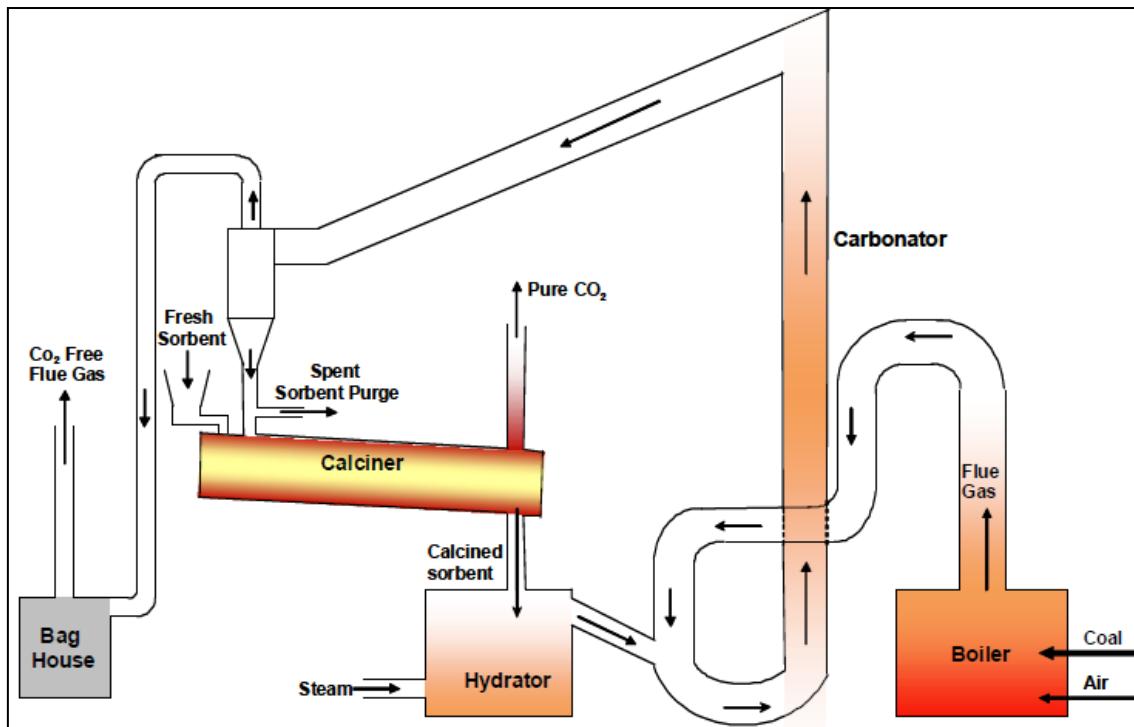


Figura 24. Esquema del ciclo de carbonatación-calcinación de la universidad de Ohio [23]

II.5.2 Resultados

En la planta de captura de Ohio se alcanzaron rendimientos de captura de CO₂ superiores al 90% y de captura de SO₂ cercanos al 100%. Se investigaron los rendimientos de captura de varios sorbentes con distintos ratios Ca/C, encontrando rendimientos considerablemente mejores con bajos ratios Ca/C para sorbentes derivados de Ca(OH)₂ con tamaño medio de partícula de 3μm que con sorbentes derivados de caliza pulverizada de tamaños entre 18 y 300 μm y caliza sin pulverizar de 600 μm. La reactivación mediante hidratación consiguió mantener la reactividad del sorbente durante los ciclos de captura. Sin embargo, en procesos industriales, el uso de partículas con tamaños tan pequeños como 3 μm pueden suponer un gran problema por la dificultad en la separación repetida de la corriente de gas. [23]

II.6 Planta de captura a escala de laboratorio del ITRI

El instituto tecnológico de investigación de Hsinchu en Taiwán es poseedor de una planta de captura de CO₂ de escala de laboratorio de 1kW mediante carbonatación que puede ser utilizada tanto en pre-combustión como en postcombustión.

II.6.1 Descripción

La planta del ITRI consta de un carbonatador de lecho fluido burbujeante y un calcinador de lecho móvil. El lecho fluido burbujeante tiene una altura de 2,5 m y un diámetro interno de 0,1 m. El lecho móvil tiene una longitud de 0,9 m con 0,05 m de diámetro interno. La tubería por donde se transfieren los sólidos del carbonatador al calcinador tiene 0,5m de longitud y una pulgada de diámetro interno. Al carbonatador se alimenta una mezcla de gas formado por CO₂

procedente de una botella y aire de un soplador. Esta mezcla es un 85% aire y 15% CO₂. En la entrada de gas del carbonatador se encuentra una placa distribuidora de aire, y el sorbente lo forman partículas de caliza con tamaños entre los 150 y 500 µm. Unas barras de carburo de silicio recubren el carbonatador y el calcinador y los calientan y manteniendo una temperatura entre 800 y 900°C en el calcinador y 600-700°C en el carbonatador. Se pueden realizar los estudios en modo continuo o en operación por lotes. En modo continuo se necesitan añadir 0,1 kg de CaCO₃ de caliza fresca por hora. En operación por lotes, la temperatura del calcinador está entre 600 y 700°C. En ambos casos, la caída de presión en el carbonatador está entre 100 y 150 cm de columna de agua y la velocidad del gas varía entre 0,2 y 0,4 m/s. El gas de fluidización en el calcinador es nitrógeno.

Antes de comenzar la operación, se calienta la caliza a 850°C. En este proceso se fluidificaron en el carbonatador aproximadamente 8,4 kg de CaO, que pasaron al carbonatador entrando en contacto con el CO₂ para formar CaCO₃, mientras 7,6 kg de CaO permanecieron en el calcinador, en el sistema de transporte y en los tanques de almacenamiento.

Con la concentración de CO₂ a la salida del sistema se determinó el rendimiento de captura de CO₂. Se incluyen puntos de toma de muestras en la parte superior del carbonatador y la salida del ciclón [17].

II.6.2 Objetivos

Los objetivos de esta planta han sido:

- a) Obtener datos para construir una planta piloto de 1MW (5000 ton de CO₂ al año en 2011), una planta de demostración de 10 a 30 MW (De 50.000 a 150.000 ton de CO₂ al año en 2020) y una planta comercial de captura en post-combustión en 2027.
- b) Desarrollar sorbentes de alto rendimiento para captura de CO₂ a altas temperaturas, ya que debido al tiempo finito de exposición y a la baja utilización de la caliza, aumentar el rendimiento en la utilización del calcio disminuiría el coste de materia prima.

II.6.3 Resultados

De la puesta en marcha de la instalación, la planta ha realizado una prueba en continuo durante 57 horas y se han conseguido los siguientes resultados:

- a) Eficiencia de captura de alrededor del 99% en modo continuo y con tiempos de reacción entre 5 y 10 segundos (tiempos de reacción altos).
- b) La operación de lecho fluido burbujeante es estable, aunque no se ha conseguido estabilizar la del lecho móvil. Se espera que a final de año se cambie el calcinador de horno rotatorio y usar oxi-combustión para proporcionar calor a la calcinación.
- c) Se ha comprobado que el carbonatador de lecho fluido burbujeante tiene un alto rendimiento cuando se puede mantener suficiente CaO del carbonatador.
- d) Los ratios CaCO₃/CaO y el tamaño de partícula son bastante importantes [17].

II.7 Instalación del Imperial College

La instalación de captura de CO₂ de carbonatación es de carácter experimental y no se tienen datos de su potencia.

II.7.1 Descripción

La instalación, cuyo esquema se muestra en la figura 25, consiste en un pequeño lecho fluido de 21 mm de diámetro interno y longitud 500 mm calentado con un horno de resistencia eléctrica, capaz de ciclar entre dos temperaturas para permitir la carbonatación y la calcinación en el mismo recipiente.

El reactor trabaja a presión atmosférica y consiste en un tubo de cuarzo. Dicho tubo tiene una pequeña placa sinterizada a 200 mm de la base para soportar un lecho fluido de arena. Las temperaturas se miden mediante un termopar móvil, para indicar la correcta mezcla del lecho.

Se utilizó una corriente con un 15% en volumen de CO₂ y de N₂ controlada por rotámetros, con un caudal de 47,5 cm³/s. Los gases de salida, tras ser filtrados en una lana de vidrio, se analizaron de forma continua con un analizador de gases de infrarrojo no dispersivo.

El procedimiento experimental que se ha seguido ha sido llevado a cabo en dos partes.

En primer lugar, las partículas se ciclaron trece veces con temperatura de calcinación entre 1123 K y 1223 K, regenerando la muestra por hidratación.

En segundo lugar se realizaron trece ciclos en condiciones estándar (calcinación a 1113K y carbonatación a 973K) para comprobar o examinar los efectos de las condiciones anteriores [6].

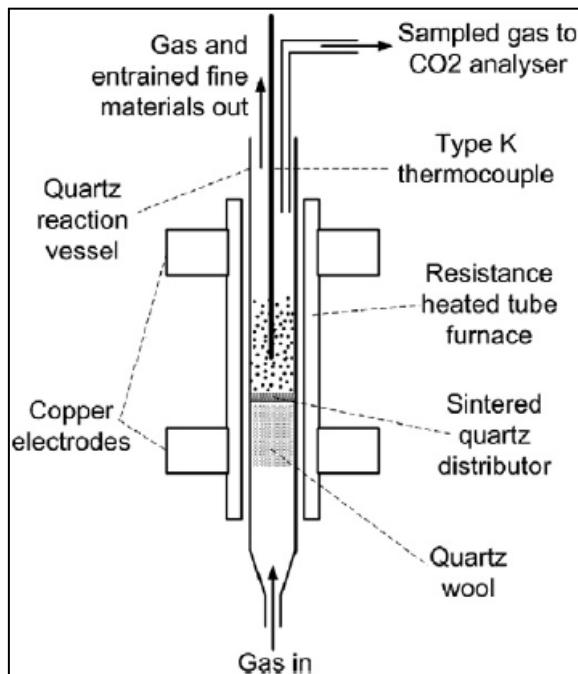


Figura 25. Esquema de captura de CO₂ en el laboratorio del IC (Imperial College) [7]

II.7.2 Objetivos

Los objetivos de esta instalación de laboratorio han sido dos:

- a) Estudiar el efecto de la hidratación en las propiedades físicas de la caliza, especialmente su tendencia a la atrición en un lecho fluido.
- b) Estudiar la influencia que la temperatura de las partículas tiene en la atrición antes de la hidratación.

II.7.3 Resultados

Los resultados del experimento en la instalación han sido:

- a) Utilizando como sorbente caliza Havelock que ha reaccionado repetidamente con temperaturas de calcinación de 1113 K, la reactividad aumentó significativamente cuando se hidrató y se deshidrató. Su capacidad de captura aumentó del 16% al 38%.
- b) Puesto que el ambiente en la calcinación antes de la etapa de hidratación se fue haciendo más severo, las partículas se volvieron más quebradizas, causando pérdidas de finos, lo que parece ser causado por la densificación de las partículas de óxido de calcio cicladas a altas temperaturas.
- c) Estos resultados indican que la reactivación sería inadecuada para la captura de CO₂ mediante lecho fluido burbujeante, aunque podría ser adecuado en reactores de lecho fijo o móvil [7].

II.8 Proyecto CaOling

El proyecto CaOling es un proyecto de planta experimental que se está construyendo actualmente para capturar el CO₂ de la planta térmica de “La Hunosa” de 50 MW_e, situada en el término municipal de La Pereda, en Asturias. La planta de CFB en cuestión tendrá una potencia de 1,7 MW_t. En el proyecto participa ENDESA, grupo HUNOSA, la universidad tecnológica de Lappeenranta (Finlandia), el Imperial College de Londres, el INCAR-CSIC, el CANMET, Foster Wheeler y la Universidad de Stuttgart.

II.8.1 Descripción

La planta consta de un calcinador y de un carbonatador de 15 metros de altura, ambos de lecho fluido circulante (Figura 26). El calcinador está diseñado para trabajar a temperaturas de 950 °C y el carbonatador de 650°C. El flujo de caliza circulante puede variar entre 0 y 300 kg/h, mientras que el flujo de gases tratados puede variar entre 600 y 2250 kg/h, supuesto que el 12,5% del flujo es de CO₂. Disponen de accesos en la parte inferior con inspecciones internas y están equipados con quemadores de puesta en marcha, que consiste en quemadores de propano de 300 kW para el calcinador y 700 kW para el carbonatador. Tanto el combustible como la caliza se alimentan en el calcinador. Las tuberías bajantes, los ciclones y las tuberías de retorno son refractarias con cubierta metálica.

Para mejorar la flexibilidad durante la operación, la circulación de los sólidos entre los reactores se modifica mediante un sistema mecánico con el que se pueden modificar las dimensiones de algunas partes para aumentar el rango de operación.

Se dispone de una amplia instrumentación con medidores de temperatura, presión y presión diferencial y analizadores de gases.

La refrigeración de la planta se realiza mediante agua de refrigeración que circula por tubos retráctiles o bayonetas de 13 metros de longitud. El sistema de retracción permite modificar la superficie de intercambio de calor.

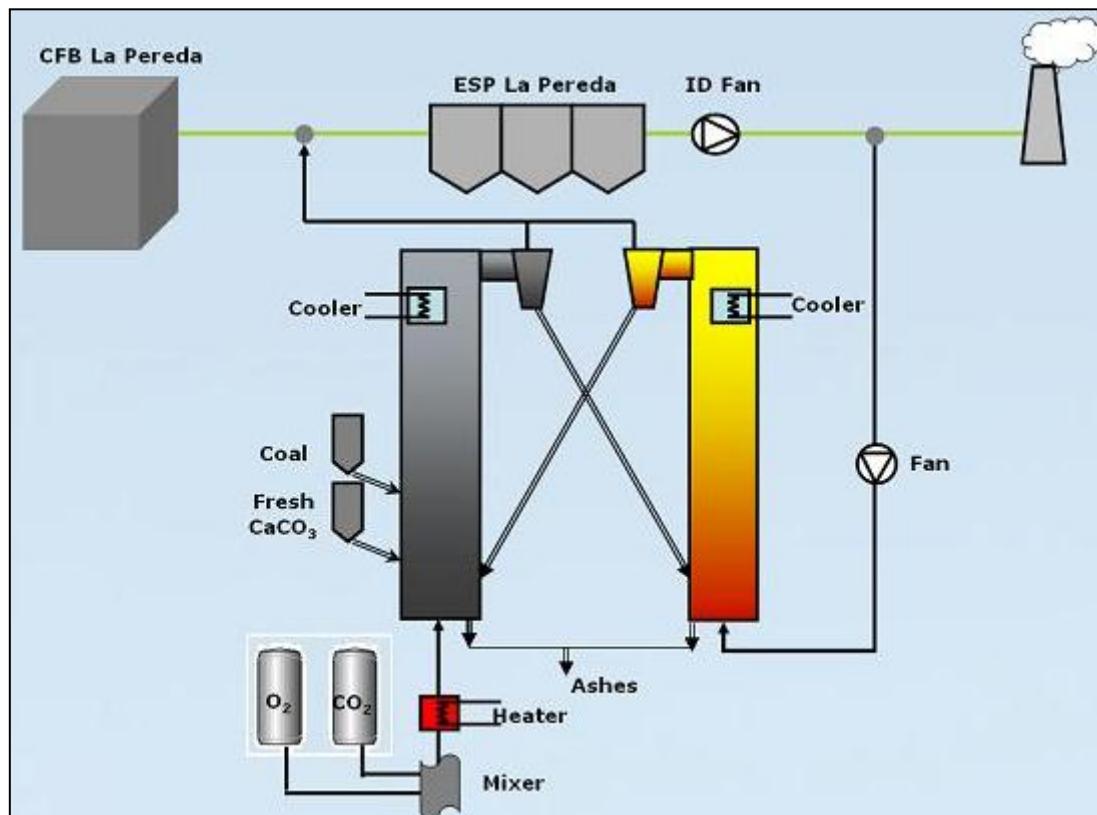


Figura 26. Esquema de la planta de demostración [16]

La caliza utilizada como sorbente se alimenta en el calcinador de forma continua.

Las cenizas generadas por la combustión necesaria para mantener la temperatura de 950 °C en el calcinador se retiran mediante dos compuertas accionadas neumáticamente y situadas bajo los reactores. Se dispone de un sistema automático de purga en el calcinador y manual en el carbonatador.

Actualmente se ha diseñado para que el oxígeno y el CO_2 sean suministrados a través de tanques de almacenamiento. No obstante, se ha dispuesto de espacio suficiente para poder emplazar una unidad de separación de aire para el futuro y para la recirculación del CO_2 de los gases de salida de la planta. [16]

II.8.2 Objetivos

Los objetivos de este proyecto son:

- a) Validar experimentalmente el ciclo de Carbonatación en una planta de mayor tamaño que las plantas piloto actuales y demostrar que es un método de captura de CO₂ barato y eficiente.
- b) Adquirir datos de diseño y experiencia para el escalado de este tipo de tecnología.
- c) Analizar el control y la estabilidad del proceso a través de los resultados obtenidos durante un largo plazo de funcionamiento.
- d) Medir el efecto del tamaño de partícula inicial y la atrición con el lecho trabajando o circulando en continuo y caracterizar los sorbentes más apropiados para el proceso.
- e) Analizar los efectos de las impurezas de los gases de combustión en el rendimiento de sorbente y los efectos de las cenizas y del azufre.
- f) Mejorar la actividad media del sorbente con nuevas pruebas y ensayos de activación/reactivación.
- g) Mejorar el diseño de carbonatación para conseguir menores penalizaciones en el rendimiento y en el coste.
- h) Generar un diseño conceptual de una planta de demostración de 20 a 30 MW que sea capaz de dar otro paso para el desarrollo de la tecnología. [27]

ANEXO III. Tablas de resultados de simulaciones de casos con modificaciones

En las tablas 9 a 14 se muestran los datos de flujos básicos de los componentes en las principales corrientes del proceso, así como su presión y temperatura, para las simulaciones realizadas con modificaciones del esquema original de referencia.

		SALCOMB	SALCARB	FR2	SALCALC	PURGA	F0	OXIGENO	CARBON2	CARBON
CO ₂	kg/h	3,61E+05	17828,64	0	1,29E+06	0	0	0	0	0
SO ₂	kg/h	39662,63	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	kg/h	1,24E+06	1,24E+06	0	5,02E+03	0	0	0	0	0
H ₂ O	kg/h	70150,35	70150,35	0	1,50E+05	0	0	0	0	0
O ₂	kg/h	66574,48	56669,22	0	32079,61	0	0	7,15E+05	0	0
CaO	kg/h	0	1,83E+06	2,30E+06	2,42E+06	1,21E+05	0	0	0	0
CaSO ₄	kg/h	0	5,10E+06	5,02E+06	5,28E+06	2,64E+05	0	0	0	0
CaCO ₃	kg/h	0	7,80E+05	0	0	0	4,10E+05	0	0	0
Carbón	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	5,68E+05	2,66E+05
Cenizas	kg/h	1,03E+05	4,17E+06	4,17E+06	4,39E+06	2,20E+05	0	0	0	0
Temp.	°C	1577,38	550	900,70	900,77	900,71	25	667,84	25	25
Presión	bar	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013

Tabla 9. Principales resultados del caso con temperatura del carbonatador de 550°C

		SALCOMB	SALCARB	FR2	SALCALC	PURGA	F0	OXIGENO	CARBON2	CARBON
CO ₂	kg/h	3,61E+05	43270,07	0	8,37E+05	0	0	0	0	0
SO ₂	kg/h	39662,63	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	kg/h	1,24E+06	1,24E+06	0	2,40E+03	0	0	0	0	0
H ₂ O	kg/h	70150,35	70150,35	0	71732,66	0	0	0	0	0
O ₂	kg/h	66574,48	56669,22	0	22967,7	0	0	3,50E+05	0	0
CaO	kg/h	0	1,86E+06	2,30E+06	2,42E+06	1,21E+05	0	0	0	0
CaSO ₄	kg/h	0	3,32E+06	3,24E+06	3,41E+06	1,70E+05	0	0	0	0
CaCO ₃	kg/h	0	7,22E+05	0	0	0	3,41E+05	0	0	0
Carbón	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	2,72E+05	2,66E+05
Cenizas	kg/h	1,03E+05	2,00E+06	2,00E+06	2,10E+06	1,05E+05	0	0	0	0
Temp.	°C	1577,38	750	900,01	900,01	900,01	25	856,401	25	25
Presión	bar	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013

Tabla 10. Principales resultados del caso con temperatura del carbonatador de 750°C

		SALCOMB	SALCARB	FR2	SALCALC	PURGA	F0	OXIGENO	CARBON2	CARBON
CO ₂	kg/h	3,61E+05	40701,78	0	1,01E+06	0	0	0	0	0
SO ₂	kg/h	39662,63	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	kg/h	1,24E+06	1,24E+06	0,00E+00	3,43E+03	0	0	0	0	0
H ₂ O	kg/h	70150,35	70150,35	0	1,02E+05	0	0	0	0	0
O ₂	kg/h	66574,48	56669,22	0	26498,04	0	0	4,93E+05	0	0
CaO	kg/h	0	1,86E+06	2,30E+06	2,42E+06	1,21E+05	0	0	0	0
CaSO ₄	kg/h	0	4,02E+06	3,94E+06	4,14E+06	2,07E+05	0	0	0	0
CaCO ₃	kg/h	0	7,28E+05	0	0	0	3,68E+05	0	0	0
Carbón	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	3,88E+05	2,66E+05
Cenizas	kg/h	1,03E+05	2,85E+06	2,85E+06	3,00E+06	1,50E+05	0	0	0	0
Temp.	°C	1577,38	650	900,19	900,17	900,19	25	749,47	25	25
Presión	bar	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013

Tabla 11. Principales resultados del caso con presión del carbonatador de 0,7 atm

		SALCOMB	SALCARB	FR2	SALCALC	PURGA	F0	OXIGENO	CARBON2	CARBON
CO ₂	kg/h	3,61E+05	18808,66	0	1,05E+06	0	0	0	0	0
SO ₂	kg/h	39662,63	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂	kg/h	1,24E+06	1,24E+06	0	3,54E+03	0	0	0	0	0
H ₂ O	kg/h	70150,35	70150,35	0	1,05E+05	0	0	0	0	0
O ₂	kg/h	66574,48	56669,22	0	26070,15	0	0	5,07E+05	0	0
CaO	kg/h	0	1,83E+06	2,30E+06	2,42E+06	1,21E+05	0	0	0	0
CaSO ₄	kg/h	0	4,09E+06	4,01E+06	4,22E+06	2,11E+05	0	0	0	0
CaCO ₃	kg/h	0	7,78E+05	0	0	0	3,71E+05	0	0	0
Carbón	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	4,00E+05	2,66E+05
Cenizas	kg/h	1,03E+05	2,94E+06	2,94E+06	3,10E+06	1,55E+05	0	0	0	0
Temp.	°C	1577,38	650	900,30	900,29	900,30	25	742,94	25	25
Presión	bar	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013

Tabla 12. Principales resultados del caso con presión del carbonatador de 1,5 atm

		SALCOMB	SALCARB	FR2	SALCALC	PURGA	F0	OXIGENO	CARBON2	CARBON
CO₂	kg/h	3,61E+05	28334,05	0	8,02E+05	0	0	0	0	0
SO₂	kg/h	39662,63	0	0	0	0	0	0	0	0
N₂	kg/h	1,24E+06	1,24E+06	0	2,10E+03	0	0	0	0	0
H₂O	kg/h	70150,35	70150,35	0	6,28E+04	0	0	0	0	0
O₂	kg/h	66574,48	56669,22	0	19846,74	0	0	3,06E+05	0	0
CaO	kg/h	0	1,84E+06	2,30E+06	2,42E+06	1,21E+05	0	0	0	0
CaSO₄	kg/h	0	3,12E+06	3,03E+06	3,19E+06	1,60E+05	0	0	0	0
CaCO₃	kg/h	0	7,56E+05	0	0	0	3,33E+05	0	0	0
Carbón	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	2,38E+05	2,66E+05
Cenizas	kg/h	1,03E+05	1,75E+06	1,75E+06	1,84E+06	9,19E+04	0	0	0	0
Temp.	°C	1577,38	650	749,52	900,21	900,22	25	850,09	25	25
Presión	bar	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013

Tabla 13. Principales resultados del caso con intercambio de calor en el reciclo con carbón de España

		SALCOMB	SALCARB	FR2	SALCALC	PURGA	F0	OXIGENO	CARBON2	CARBON
CO₂	kg/h	3,38E+05	25763,81	0	6,31E+05	0	0	0	0	0
SO₂	kg/h	1846,596	0	0	0	0	0	0	0	0
N₂	kg/h	1,13E+06	1,13E+06	0	1,43E+03	0	0	0	0	0
H₂O	kg/h	58868,95	58868,95	0	3,98E+04	0	0	0	0	0
O₂	kg/h	60602,01	60140,84	0	14284,74	0	0	2,05E+05	0	0
CaO	kg/h	0	1,75E+06	2,15E+06	2,27E+06	1,13E+05	0	0	0	0
CaSO₄	kg/h	0	1,29E+05	1,25E+05	1,31E+05	6,57E+03	0	0	0	0
CaCO₃	kg/h	0	7,10E+05	0	0	0	2,07E+05	0	0	0
Carbón	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	8,94E+04	1,32E+05
Cenizas	kg/h	1,34E+04	1,72E+05	1,72E+05	1,81E+05	9,03E+03	0	0	0	0
Temp.	°C	1789,67	650	750,00	900,80	900,80	25	466,13	25	25
Presión	bar	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013

Tabla 14. Principales resultados del caso con intercambio de calor en el reciclo con carbón de Sudáfrica

